Verwendung von Bleielektroden zu thermochemischen Messungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

Constanze Krahmer

aus Stettin

Tag der Promotion: 29. September 1919

Referenten: Prof. Dr. **Nernst**
Prof. Dr. **Wehnelt**

Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstraße 29

Meiner Mutter

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546509_0117

Die Bildungswärmen der Silber- und Bleihalogenide sind sind sowohl auf thermochemischem als auch auf elektrochemischem Wege ermittelt worden. Sehr gründliche thermochemische Untersuchungen haben Berthelot[1] und Thomsen[2] ausgeführt, deren Ergebnisse früher allen Berechnungen auf diesem Gebiet zugrunde gelegt wurden. Dabei fand Pollitzer,[3] daß die Bildungswärme des Chlorsilbers wahrscheinlich größer sei als Thomsen sie angibt und also auch größer als der Wert, den Berthelot dafür gefunden hat, da dieser noch um fast 400 cal hinter jenem zurückbleibt. Es haben daher in den letzten Jahren verschiedene Forscher eine neue Bestimmung der Bildungswärmen der Silberhalogenide vorgenommen. Gleichzeitig bestimmten einige von ihnen die Bildungswärmen der Bleihalogenide und des Kalomels. Es sind dies die Arbeiten von Lorenz und Katayama,[4] Ulrich Fischer,[5] Braune und Koref,[6] Luise Wolff,[7] Jones und Hartmann,[8] Taylor[9] und Günther.[10] In diesen neueren Arbeiten

1. Berthelot, Thermochimie II. Paris 1897 u. Ann. Chim. Phys.
2. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen III.
3. Pollitzer, Z. f. Elektrochemie 1911, I. 13.
4. Lorenz u. Katayama, Z. f. phys. Chemie 62 (1908) 119.
5. Ulrich Fischer, Z. f. anorg. Chemie 78 (1912) 41.
6. Braune u. Koref. Z. f. anorg. Chemie 87 (1914) 175 .
7. Luise Wolff, Z. f. Esektrochemie 20 (1914) 19.
8. Jones u. Hartmann, Amer. Chem. Soc. 37_1 (1915) 752.
9. Taylor, Amer. Chem. Soc. 38_2 (1916) 2295.
10. Günther, Z. f. Elektrochemie 23 (1917) 198.

sind die Bildungswärmen teils direkt, teils indirekt, teils kalorimetrisch, teils elektrochemisch bestimmt worden.

Ich habe die einzelnen Arbeiten einer sorgfältigen Prüfung unterzogen und diejenigen Werte für die Bildungswärmen angegeben, die sich bei der kritischen Durchsicht als die besten ergaben.

Sodann habe ich im experimentellen Teil dieser Arbeit reine Halogenbleielektroden gegen Halogensilber- und Kalomelelektroden gemessen und daraus die Bildungswärme von Bleichlorid, Silberbromid und Silberjodid neu berechnet.

Am Schluß ist eine Zusammenstellung aller wahrscheinlichsten Werte gegeben.

Uebersicht über bisherige Messunengen

Aeltere kalorimetrische Bestimmungen.

Alle Werte von Berthelot[11] und Thomsen[12] weichen um ein Beträchtliches von den neueren Bestimmungen ab. Der Angriff Cohens,[13] der sich gegen Pollitzer wandte, als dieser die Vermutung aussprach, daß die Thomsensche Bildungswärme für Bleichlorid um einige tausend Kalorien zu klein sei, hat sich als nicht stichhaltig erwiesen. Nur für Bleibromid fand Berthelot 66 300 cal.,[14] welcher mit dem von Braune und Koref gefundenen Wert 66 350 cal. (s. S. 24) zusammenfällt. Leider läßt sich aus Berthelots Angaben nicht feststellen, auf welche Weise er diese Zahl erhalten hat.

Für das Bromsilber waren wir auch jetzt noch auf die beiden Messungen von Berthelot und Thomsen angewiesen,

11. Berthelot, Thermochemie II. u. Ann. Chim. Phys.
12. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen III.
13. Cohen, Z. f. Elektrochemie 17 (1911) 143.
14. Berthelot, Thermochimie II. 339.

da eine Bestimmung dieser Bw. in letzter Zeit nicht stattgefunden hatte.

Berthelot bestimmte die Bw. des Bromsilbers zu 23,4 Cal., bemerkte jedoch dabei, daß diese Zahl nur für einen kristallisierten Körper gilt. Die anfängiche Bw. des Bromsilbers, erhalten aus Silbernitratlösung und Kaliumbromid, gab nur 20,0 Cal und weniger.

Thomsen fand 22 700 cal.

Ich betrachte nun zunächst einige Ketten, deren Wärmetönungen zur Berechnung von Bildungswärmen herangezogen worden sind.

$$Hg \mid Hg\,Cl \mid Ag\,Cl \mid Ag$$

Brönsted hat die E. M. K. dieser Kette sehr eingehend gemessen. Als Elektrolyt diente ihm Kaliumchloridlösung. Er fand nach der Helmholtzschen Formel für die Wärmetönung 1400 und 1420 cal, also im Mittel

$$U = 1410 \text{ cal}$$

Aus diesen Messungen berechneten Braune und Koref[16] mit Hilfe des Nernstschen Theorems U = 1270 cal. Etwaige Ungenauigkeiten in den Messungen der spezifischen Wärmen können nur einen kaum merklichen Fehler ausmachen, da die $\beta\nu$-Werte nur einen ganz geringen Beitrag zur Wärmetönung liefern.

Luise Wolff[18] hat dieselbe Kette gemessen und fand für die Wärmetönung 1324 cal. Die Silberelektrode bestand aus Silberpulver mit darüber geschichtetem Chlorsilber. Da nach Brönsted[19] reinster, geglühter Quarzsand die Konstanz

15. Brönsted, Z. f. phys. Chemie 50 (1905) 481.
16. Braune u. Koref, Z. f. anorg. Chemie 87 (1914) 194.
17. Nernst, Ber. Berl. Akad. 1912, 1172.
18. L. Wolff, Z. f. Elektrochemie 20 (1914) 19.
19. Brönstod, Z. f. phys. Chemie 50, 483.

der Elektrode erhöhen soll, so wurde das Chlorsilber mit einer Schicht davon bedeckt. Die Kalomelelektrode war nach der üblichen Art und Weise aus Quecksilber und Kalomel als Depolarisator zusammengesetzt. Anwendung von amorphem oder kristallisiertem Chlorsilber ergab keinen Unterschied in der E. M. K. Der Elektrolyt war 1/1 n-Salzsäure.

Ich nehme als wahrscheinlichsten Wert für die Wärmetönung dieser Kette das Mittel aus den Werten von Brönsted. 1410 cal, Braune und Koref: 1270 cal und L. Wolff 1324 cal und erhalte

$$Hg + Ag\,Cl = Hg\,Cl + Ag + 1335 \text{ cal}$$

$$Pb \mid Pb\,Cl_2 \mid Hg_2\,Cl_2 \mid Hg$$

Diese Kette ist sehr gründlich untersucht worden von Günther[20] in seiner Arbeit über das elektromotorische Verhalten des Bleies. Er arbeitete dabei zum ersten Male mit reinen Bleielektroden, während frühere Forscher wegen der Oxydationsfähigkeit des Bleies stets mit 0,72% Amalgamelektroden ihre Messungen ausführten.

Die verschiedensten Versuche von Günther, konstante Bleielektroden zu erhalten, führten zunächst zu keinem Erfolg. Schließlich benutzte er Platindrähte als Elektroden, die aus einer ungefähr 0,005 n schwach angesäuerten Bleiazetatlösung mit 1 bis 2 Milliampère verbleit waren. Die Brauchbarkeit der so verbleiten Drähte hing von der Konzentration des Elektrolyten und von der Stromdichte ab, jedoch wurde auf die Einzelheiten weniger geachtet. Die Kalomelelektrode war wie bei L. Wolff (s. oben) hergestellt, der Elektrolyt war gesättigte Bleichloridlösung.

Günther versuchte die Oxydationsmöglichkeiten an der

20. Günther, Z. f. Elektrochemie 23 (1917) 198.

Bleielektrode tunlichst zu verringern, da aber trotz aller Vorsichtsmaßregeln eine längere Konstanz nicht zu erreichen war, so setzte er an jedem Messungspunkte eine neue Bleielektrode ein. Er stellte fest, daß der damit begangene Fehler nur wenige Zehntel Millivolt beträgt. Nachdem er so die E. M. K. der Kette gemessen hatte, berechnete er nach der Helmholtzschen Formel die Wärmetönung für ein Aequivalent zu 10870 cal.

Braune und Koref[21] berechneten nach Brönstedschen Arbeiten[22] mit Hilfe des Nernstschen Theorems für denselben Vorgang U = 11098 cal. Da sich jedoch die Arbeit von Brönsted nicht genauer verfolgen läßt und durch Reduktion der von ihm benutzten Bleielektroden auf reines Blei eine Fehlerquelle ohne weiteres gegeben ist, Günthers Messung aber mit großer Sorgfalt ausgeführt wurde, so nehme ich als wahrscheinlichsten Wert für ein Aequivalent

$$\tfrac{1}{2}\,Pb + Hg\,Cl = \tfrac{1}{2}\,Pb\,Cl_2 + Hg + 10870\ cal$$

$$Pb \mid Pb\,Cl_2 \mid Ag\,Cl \mid Ag$$

Auch diese Kette ist von Günther untersucht worden und zwar auf dieselbe Weise wie die oben besprochene. In dem Aufbau der Chlorsilberelektrode hielt er sich an die Angaben von L. Wolff (s. S. 7). Es ergab sich aus seinen Messungen für ein Aequivalent

$$U = 12195\ cal$$

Braune und Koref[21] berechneten auch die Wärmetönung dieses Vorganges aus Brönstedschen Messungen[23] nach dem Nernstschen Theorem und fanden U = 12366 cal, welchen

21. Braune u. Koref, Z. f. anorg. Chemie 87 (1914) 194/95.

22. Brönsted, Z. f. Elektrochemie 19 (1913) 754.

23. Brönsted, Z. f. phys. Chemie 56 (1906) 668.

Wert ich aus den oben genannten Gründen aber nicht weiter berücksichtigt habe.

Noch eine Messung dieser Kette liegt vor und zwar in der Arbeit von M. Katayama.[24] Daraus berechneten Lorenz und Katayama[25] für U = 11,8 Cal. Dieser Wert kann jedoch mit dem von Günther nicht weiter verglichen werden. Katayamas Messungen unterscheiden sich von allen andern dieser Art im wesentlichen dadurch, daß er feste Elektrolyte benutzte. Diese Ketten besaßen einen sehr großen inneren Widerstand und der Temperaturkoeffizient zeigte erhebliche Schwankungen.

Wir erhalten also für ein Aequivalent

$$\tfrac{1}{2}\,Pb + AgCl = \tfrac{1}{2}\,PbCl_2 + Ag + 12\,195\ cal$$

$$Pb \mid Pb\ J_2 \mid Ag\ J \mid Ag$$

Für diese Kette liegt nur eine Arbeit von Taylor[26] vor, der sie in Potentiometerschaltung mit einem sehr empfindlichen Galvanometer gemessen hat.

Als Jodsilberelektrode benutzte er einen zur Spirale gewickelten Platindraht, der zunächst elektrolytisch versilbert und dann als Anode in einer verdünnten Jodkaliumlösung mit Jodsilber überzogen wurde. Es ist dies eine Herstellungsweise von Jones und Hartmann,[27] und die Elektrode ergab gute, konstante Werte. Als Bleielektrode nahm Taylor 0,72% Bleiamalgam und reduzierte mit Hilfe der Brönstedschen Zahlen[28] auf reines Blei. Der Elektrolyt war 0,05 und 0,10 n Kaliumjodidlösung. Er fand für ein Aequivalent

$$U = 5775\ cal\ (\pm\ 25\ cal)$$

---

24. M. Katayama, Z. f. phys. Chemie 61 (1908) 566.
25. Lorenz u. Katayama, Z. f. phys. Chemie 62 (1908) 119.
26. Taylor, Amer. Chem. Soc. 38,2 (1916) 2295.
27. Jones u. Hartmann, Amer. Chem. Soc. 37,1 (1915) 752.
28. Brönsted, Z. f. phys. 56 (1906) 668.

Die Messungen, die Taylor mit mehreren auf analogem Wege zusammengesetzten Elementen ausführte, zeigten nur ganz geringe Abweichungen. Allerdings ist eine Fehlerquelle ohne weiteres gegeben durch die Reduktion des Bleiamalgams auf reines Blei, die sich leider in ihrer Größenordnung nicht ohne weiteres feststellen läßt. Denn Brönsted gibt die Umrechnungszahlen in seiner oben zitierten Arbeit als Mittelwerte an, die sich „aus den vorzüglich übereinstimmenden Einzelwerten" ergaben.

Wir erhalten also nach Taylor für ein Aequivalent

$$\tfrac{1}{2}\ Pb + Ag\ J = \tfrac{1}{2}\ Pb\ J_2 + Ag + 5775\ cal$$

Bei der indirekten Bestimmung von Bildungswärmen habe ich daher im Verlauf dieser Arbeit mit folgenden Wärmetönungen für ein Aequivalent gerechnet:

$$\begin{aligned} Hg + AgCl &= HgCl + Ag + 1335\ cal \\ \tfrac{1}{2}\ Pb + HgCl &= \tfrac{1}{2}\ PbCl_2 + Hg + 10870\ cal \\ \tfrac{1}{2}\ Pb + AgCl &= \tfrac{1}{2}\ PbCl_2 + Ag + 12195\ cal \\ \tfrac{1}{2}\ Pb + AgJ &= \tfrac{1}{2}\ PbJ_2 + Ag + 5775\ cal \end{aligned}$$

Ich vergleiche nun die Methoden, die zur Bestimmung der Bildungswärmen der Silber- und Bleihalogenide, sowie des Kalomels geführt haben, und gebe die wahrscheinlichsten Werte für die Bildungswärmen an.

Jodsilber.

U. Fischer[29] bestimmte die Bw. des Jodsilbers sowohl kalorimetrisch als auch elektrochemisch. Bei der kalorimetrischen Methode arbeitete er auf zwei verschiedenen Wegen.

Zunächst wurde in eine 3 n Cyankaliumlösung fein

29. U. Fischer, Z. f. anorg. Chemie 78 (1912) 41.

gepulvertes Silber und eine genau abgewogene Menge Jod hineingebracht:

$$Ag + J + 2KCN = AgK(CN)_2 + KJ \quad \text{I.}$$

Darauf wurde in eine gleiche Cyankaliumlösung eine gewogene Menge Jodsilber hineingeschüttet

$$AgJ + 2KCN = AgK(CN)_2KJ \quad \text{II.}$$

Die Differenz der Wärmetönungen von I. und II. ergab die Wärmetönung des Vorganges

$$Ag + J = AgJ \text{ zu } 14\,820 \text{ cal}$$

U. Fischer verwandte zu seinen Messungen amorphes Jodsilber, wodurch von vornherein der so bestimmte Wert für die Bw. des Jodsilbers mit einer kleinen Unsicherheit behaftet ist.

Bei dem zweiten Wege löste U. Fischer einmal Jodsilber und dann Chlorsilber in Cyankalium auf:

$$AgJ + 2KCN = AgK(CN)_2 . KJ \quad \text{III.}$$
$$AgCl + 2KCN = AgK(CN)_2 . KCl \quad \text{IV.}$$

Aus der Differenz dieser beiden Gleichungen erhielt er dann die Differenz der negativen Bildungswärmen von Jodsilber und Chlorsilber. Auf der rechten Seite dieser Gleichungen kommen Jod und Chlor nur im Jonenzustande vor. Um die Wärme zu kennen, welche nötig ist, um Jod und Chlor in den Jonenzustand zu überführen, benutzte Fischer die Reaktionen

$$AgNO_3 + KJ = KNO_3 + AgJ \quad \text{V.}$$
$$AgNO_3 + KCl = KNO_3 + AgCl \quad \text{VI.}$$

die von Thomsen[30] untersucht wurden. Durch Subtraktion

30. Ostwald, Allgem. Chemie 2_1, 2. Aufl. 335.

beider Gleichungen erhielt er die Differenz der Fällungswärmen von Jodsilber und Chlorsilber, wo sich Jod und Chlor vor der Reaktion im Jonenzustande befanden. Für die Differenz der Bildungswärmen des Jod- und Chlorsilbers nahm er auch Werte von Thomsen[31] und fand so die Differenz der Wärmemengen, welche nötig ist, um Jod und Chlor in den Jonenzustand zu überführen zu 26 100 cal (AgJ - Ag Cl).

Als Differenz der Gleichungen III. und IV. ergibt sich

$$AgJ - AgCl = -11\,140 \text{ cal}$$

folglich

$$Bw.AgJ - Bw.AgCl = 11\,140 - 26100 = -14\,960 \text{ cal}$$

Fischer legte für die endgültige Berechnung der Bw. von Silberjodid nicht Thomsens Wert für Chlorsilber zugrunde, da er diesen für zu klein erachtete, sondern er berechnete die Bw. des Silberchlorids aus den Arbeiten von Brönsted,[32] Halla [33] und Varet[34].

Halla berechnete aus dem Brönstedschen Element

$$Hg \mid Hg\,Cl \mid Ag\,Cl \mid Ag$$

für den Vorgang $HgCl - AgCl$ 1386 cal. Varet fand nach drei verschiedenen kalorimetrischen Methoden für die Bw. von Hg Cl 31 325 cal. Indem U. Fischer aus diesen beiden Daten die Bw. des Clorsilbers zu 29 940 cal berechnete, fand er für die Bw. des Jodsilbers 14 980 cal.

Ich gab als wahrscheinlichsten Wert (s. S. 11) für die Wärmetönung der Kette Hg | Hg Cl | Ag Cl | Ag 1335 cal.

---

31. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen III. 508 u. f.
32. Brönsted, Z. f. phys. Chemie 50 (1905) 481.
32. Halla, Z. f. Elektrochemie 14 (1908) 411.
34. Varet, Ann. Chim. Phys. (7) 8 (1896) 97.

Als wahrscheinlichsten Wert für AgCl gibt L. Wolff im Vergleich ihrer Messungen mit denen von Koref und Braune 30 505 cal (s. S. 21), welche Bw. also um ca. 2% größer ist als die oben von U. Fischer berechnete. Dagegen stimmt die Wärmetönung 1335 für den Vorgang Hg Cl—Ag Cl mit dem Hallaschen Wert sehr gut überein. Benutzen wir nun den von L. Wolff für Chlorsilber zu 30 505 cal gegebenen Wert, der zweifellos durch sehr gründliche Untersuchungen gefunden worden ist, so ergibt sich die Bw. des Jodsilbers zu 15 545 cal. Dieser Wert weicht von der kalorimetrischen Bestimmung Koref und Braunes zu 15 100 cal (s. S. 17) bedeutend ab.

Die Zahl, die sich aus der elektrochemischen Messung der Kette Pb | Pb J_2 | Ag J | Ag durch Taylor (s. S. 11) in Verbindung mit der von Koref und Braune auf kalorimetrischem Wege gefundenen Bw. von Bleijodid zu 41 850 cal (s. S. 22) ergibt, beträgt für

$$\text{Bw. AgJ} = 15\,150 \text{ cal}$$

Auch dieser Wert ist um ca. 3% kleiner als der von U. Fischer unter Benutzung der Bw. des Chlorsilbers von L. Wolff.

Im Vergleich mit der auf elektrochemischem Wege bestimmten Bw. des Jodsilbers durch U. Fischer bzw. Koref und Braune (s. d. folgenden Abschnitte) ergibt sich zwischen ihnen und der eben besprochenen kal. Bw. durch U. Fischer zu 15 545 cal eine Differenz von ca. 2 %.

Da bei der letzteren immer noch ältere Thomsensche Messungen in die Berechnung eingehen (Gl. V. u. VI. und die Differenz der Bw. von AgJ und AgCl, (s. S. 12), so ist die Abweichung wohl auf Ungenauigkeiten in diesen Werten zurückzuführen. Ich sehe daher bei einem Vergleich der Bw. des Jodsilbers von dieser Methode ab.

Auf elektrochemischem Wege bestimmtee U. Fischer die Bildungswärme des Jodsilbers, indem er die Kette

$$Ag + J = AgJ$$

gemessen hat. Die Jodsilberelektrode war analog der Chlorsilberelektrode von L. Wolff (s. S. 7) zusammengesetzt. Die Jodelektrode bestand aus fein gepulvertem Jod und Quarzsand. Der Elektrolyt war Kaliumjodidlösung. U. Fischer vermutete eine große Empfindlichkeit des Jodsilberelements gegen Verunreinigungen. Er führte nur die Werte an, die als ganz zuverlässig gelten können. Die Jodkaliumlösung benutzte er in Konzentrationen von $^1/_2$, $^1/_3$ und $^1/_{10}$ n, jedoch kommen nur die Messungen mit $^1/_2$ und $^1/_3$ n Lösung in Betracht, da Fischer diejenige mit n $_{10}$ Kaliumjodidlösung nur als Kontrolle ansah. Sie stimmte mit dem Mittel aus den beiden andern auf 0,3% überein.

Fischer stellt folgende empirische Formeln für die E. M. K. seiner Elemente auf:

für $^1/_3$ n Kaliumjodidlösung

$$E = 0{,}6932 + 0{,}000\,305\ t$$

für $^1/_2$ n Kaliumjodidlösung

$$E = 0{,}6948 + 0{,}000\,305\ t$$

Durch diese Formeln werden aber nicht die wahren E. M. K. wiedergegeben, sondern es mußte noch eine Korrektion angebracht werden, da sich das Jod in der Jodkaliumlösung unter Bildung von Trijodid und möglicherweise noch anderer Polyjodide löst. Fischer hat wegen der Kleinheit des Korrektionsgliedes angenommen, daß der größte Teil der Polyjodide als Trijodid auftritt. Daraus kann sich nach seiner Ansicht die Tatsache erklären, daß die E. M. K. bei verschiedenen Konzentrationen etwas verschieden sind. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen im Mittel 1 Millivolt,

die von Fischer angegebenen Temperaturkoeffizienten unterscheiden sich um 50%.

Fischer berechnete das Korrektionsglied mit Hilfe der Zahlen von v. Ohlendorff,[35] der die Löslichkeit des Jods in Jodkalium bei verschiedenen Temperaturen bestimmte. Diese Zahlen sind als Mittel mehrerer Parallelversuche angegeben.

Die Berechnung der Bw. des Jodsilbers führte Fischer einerseits mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems, andererseits mit der Gibbs-Helmholtzschen Formel aus. Auf dem ersten Wege fand er f. T = 288 Bw. AgJ = 15 078,8 cal, nach der Gibbs-Helmholtzschen Formel für $^1/_2$ n KJ-Jodlösung

$$U_{288} = 15\,023 \text{ cal}$$

für $^1/_3$ n KJ-Lösung

$$U_{288} = 15\,315 \text{ cal}$$

Der aus diesen beiden letzten Bestimmungen von U. Fischer angegebene definitive Wert U = 15 169 cal weicht um $\pm$ 1% von den Einzelwerten ab.

Braune und Koref[36] führten die Rechnung nach dem Nernstschen Theorem noch einmal durch, indem sie die inzwischen gemessene spezifische Wärme von kristallisiertem Jodsilber zugrunde legten. Sie fanden

$$\text{Bw. Ag J} = 15\,188 \text{ cal}$$

Aber auch auf kalorimetrischem Wege bestimmten sie die Bw. des Jodsilbers und zwar nach U. Fischers erster Methode (s. S. 11). Sie verbesserten aber die Anordnung, um möglichst alle Fehlerquellen zu beseitigen und schätzten den Fehler bei der Bw. des Jodsilbers auf höchstens 100 cal.

35. v. Ohlendorff, Dissertation, Berlin 1891, 26.

36. Braune u. Koref, Z. f. anorg. Chemie 87 (1914) 193.

Ein Unterschied zwischen ihrer und U. Fischers Messung liegt auch noch darin, daß sie nicht mit amorphem, sondern mit kristallisiertem Jodsilber arbeiteten. Sie fanden

$$\text{Bw. AgJ} = 15\,100 \text{ cal}$$

Die Abweichung von U. Fischers Wert beträgt 300 cal. Da die Versuchsanordnung bei Braune und Koref im wesentlichen gegen U. Fischer verbessert worden ist, so ziehe ich bei einem Vergleich der Bw. des Jodsilbers von den auf kalorimetrischem Wege bestimmten Werten nur die eben zu 15 100 cal bestimmte Bw. in Betracht.

Eine weitere Messung der Kette

$$\text{Ag} \mid \text{Ag J} \mid \text{J}_2$$

wurde von Jones und Hartmann[37] ausgeführt. Sie fanden für $T = 298$

$$\text{Bw.AgJ} = 14\,570 \text{ cal}$$

Dieser Wert weicht um ein bedeutendes von den auf elektrochemischem Wege bisher durch U. Fischer und Koref und Braune zu 15 169, 15 079 und 15 188 cal gefundenen Bw. ab. Sie behaupten, ihre Elemente seien konstanter gewesen als die von U. Fischer. Nun ist aber die Bw. des Jodsilbers kalorimetrisch sehr genau durch Braune und Koref zu 15 100 cal. bestimmt worden (s. oben), die also um ca. 3% größer ist als der Wert von Jones und Hartmann. Dieser ist dann auch durch eine eingehende Kritik von Taylor als unsicher erkannt worden. Wie schon S. 14 bemerkt wurde, ergibt sich aus der Taylorschen Messung der Kette Pb | Pb J_2 | Ag J | Ag, wenn man für die Bw. von Bleijodid den von Braune und Koref gefundenen Wert 41 850 cal einsetzt

37. Jones u. Hartmann, Amer. Chem. Soc. 37_1 (1915) 752.

$$\begin{array}{rl} & 20\,925 \\ - & 5\,775 \\ \hline \text{Bw. Ag J} = & 15\,150 \text{ cal} \end{array}$$

Dieser Wert ist meines Erachtens durch sehr eingehende experimentelle Arbeiten gefunden worden. Man könnte eine Unsicherheit darin erblicken, daß diese Bw. nicht direkt gemessen ist, sondern ich zur Berechnung die von Braune und Koref bestimmte Bw. des Bleijods benutzte. Braune und Koref schätzen aber für die Bw. PbJ_2 zu 41 850 cal den Fehler auf höchstens 100 cal (s. S. 22), was also für Bw. Ag J zu 15 150 cal im Höchstfalle einen Fehler von ca. 0,4% ausmachen würde. Allerdings ist durch die schon auf S. 9 hingewiesene Umrechnung des Bleiamalgams auf reines Blei eine Fehlerquelle vorhanden. Aber auch die Messung von Fischer ist von vornherein mit einer kleinen Unsicherheit behaftet wegen der Vernachlässigung der Polyjodide (s. S. 15) und bei der Berechnung nach dem Nernstschen Theorem muß man Gebrauch machen von den Messungen der spezifischen Wärme. Koref und Braune berechneten so 15 188 cal, auf kalorimetrischem Wege fanden sie 15 100 cal, Fischer nach der Helmholtzschen Formel 15 169 cal.

Das Mittel aus den vier Bestimmungen ergibt

Bw. Ag J = 15 152 cal

Chlorsilber.

Die Bw. des Chlorsilbers wurde von Braune und Koref[38] kalorimetrisch bestimmt nach U. Fischers zweitem Weg (s. S. 12). Sie fanden ebenso wie U. Fischer, daß verschiedene Konzentrationen der Cyankaliumlösung nur Aenderun-

38. Braune u. Koref, Z. f. anorg. Chemie 87 (1914) 186.

gen innerhalb der Fehlergrenze hervorbrachten. Jedoch betrachteten sie den Wert, den sie aus verdünnter Lösung erhielten für den genaueren. Er betrug 30 410 cal und der geschätzte Fehler im Höchstfalle 200 cal. Auch bei dieser Messung wurde kristallisiertes Chlorsilber benutzt.

Eine elektrochemische Messung der Kette

Silber/Silberchlorid/Chlor

wurde von Katayama[39] ausgeführt. Das Ergebnis wurde rechnerisch von Lorenz und Katayama[40] verwertet, die für die Bw. von Chlorsilber 30,1 Cal fanden. Wegen der schon S. 10 dargelegten Mängel der Messungen habe ich aber diesen Wert bei meinen Betrachtungen weiter nicht benutzt.

Sehr gründliche Untersuchungen des Chlorsilberelements hat L. Wolff[41] angestellt. Die Herstellung der Silberelektrode wurde schon S. 7 beschrieben. L. Wolff fand aus den gemessenen E. M. K. nach der Gibbs-Helmholtzschen Formel die Bw. von Chlorsilber zu 30 533 cal für T = 295,4. Die Abweichung von Koref und Braunes Wert vermutete sie im Eintreten von Nebenreaktionen an der Chlorelektrode. Erstens löst sich das Chlor etwas im Elektrolyten,[42] der aus normaler Salzsäure bestand zweitens bilden sich Trichlorionen nach der Gleichung

$$Cl_2 + Cl = Cl'_3$$

Um beide Nebenerscheinungen praktisch zum Verschwinden zu bringen, wurden Temperatur, Partialdruck des Chlors und Konzentration des Elektrolyten verändert. Die

39. Katayama, Z. f. phys. Chemie 61 (1908) 566.
40. Lorenz u. Katayama, Z. f. phys. Chemie 62 (1908) 119.
41. L. Wolff, Z. f. Elektrochemie 20 (1914) 19.
42. Jakowkin, Z. f. phys. Chemie 29, 613.

Abweichungen vom Mittelwert betrugen im Höchstfalle 1 Millivolt, was allerdings für den daraus berechneten Temperaturkoeffizienten einen um $\pm 10\,\%$ veränderten Wert ergeben könnte.

Mit $^1/_{10}$ n Salzsäure und Chlor von kleinen Drucken ergab sich

$$\text{Bw. Ag Cl} = 30\,612 \text{ cal für } T = 295{,}4$$

L. Wolff bewies dann noch durch Rechnung, daß die Jakowkinsche Reaktion hierbei keinen merklichen Fehler hervorbringen konnte, obgleich die Löslichkeit des Chlors in $n/_{10}$ Salzsäure größer ist.

Da Koref in der Benutzung von amorphem Chlorsilber eine Quelle der Ungenauigkeit vermutete, baute L. Wolff noch mehrere Elemente mit kristallisiertem Chlorsilber. Die Elemente mit kristallisiertem und amorphem Silberchlorid zeigten aber keine größeren Unterschiede unter sich als die derselben Bauart.

Noch einen zweiten Weg schlug L. Wolff ein, um die Bw. des Chlorsilbers zu bestimmen, nämlich aus der Summe der Bildungswärmen für Kalomel und der Wärmetönung des Prozesses

$$\text{Ag} + \text{Hg Cl} = \text{Ag Cl} + \text{Hg}$$

Die experimentelle und chemische Anordnung für das Kalomel-Element und die eben erwähnte Kette ist schon früher (s. S. 8) besprochen worden. Es ergab sich im Mittel

$$\text{Bw. Hg Cl} = 31\,837 \text{ cal},$$

jedoch weichen die andern Werte um höchstens 0,3 % von diesem Mittel ab.

Da sich die Wärmetönung des Vorganges Hg Cl—Ag Cl zu 1324 cal berechnete, so fand L. Wolff auf diesem indirekten Wege die Bw. des Chlorsilbers zu 30 495 cal, welcher

Wert als Kontrollmessung mit der direkten Bestimmung zu 30 612 cal hinreichend übereinstimmt.

Die von Braune und Koref kalorimetrisch bestimmte Bw. des Chlorsilbers betrug 30 410 cal. Sie sehen ihren Wert für den genaueren an wegen der an der Chlorelektrode eintretenden Komplikationen. L. Wolff gibt am Schluß ihrer Dissertation durch Vergleich mit der Arbeit von Braune und Koref als wahrscheinlichsten Wert 30 505 cal an. Auch ich möchte diesen Wert für den richtigsten ansehen, da sowohl die kalorimetrische Methode von Braune und Koref als auch die elektrochemische von L. Wolff auf gleiche Genauigkeit Anspruch erheben dürften. Denn wenn wir die Komplikationen an der Chlorelektrode in Betracht ziehen wollen, so darf auch nicht unberücksichtigt bleiben, daß Braune und Koref zur Berechnung ihres Wertes eine Thomsensche Messung benutzten, nämlich die Wärmetönung, die sich beim Einleiten von Chlor in eine verdünnte wässerige Jodkaliumlösung zu 26 210 cal ergibt. Und dieser Thomsensche Wert läßt sich mit der Gnauigkeit neuerer Bestimmungen kaum vergleichen.

$$\text{Bw. Ag Cl} = 30\,505 \text{ cal}$$

Kalomel.

Für Kalomel bestimmte L. Wolff die Bildungswärme zu 31 837 cal. (s. S. 20) Varet fand.

$$\text{Bw. Hg Cl} = 31\,325 \text{ cal (s. S. 13).}$$

Ich gab als wahrscheinlichsten Wert für den Vorgang

$$\text{Hg Cl} - \text{Ag Cl} = 1335 \text{ cal (s. S. 11)}$$

und

$$\text{Bw. Ag Cl} = 30\,505 \text{ cal (s. oben).}$$

Daraus folgt:

$$\text{Bw. Hg Cl} = 31\,840 \text{ cal.}$$

welcher Wert in sehr guter Uebereinstimmung steht mit der Zahl von L. Wolff. Ich nehme als wahrscheinlichsten 31 838 cal. Die älteren Werte von Varet habe ich nicht berücksichtigt, da bei seinen Messungen genauere Angaben fehlen.

$$\text{Bw. } HgCl = 31\,838 \text{ cal.}$$

Jodblei.

Braune und Koref[43] bestimmten die Bw. des Jodbleies auf kalorimetrischem Wege. Sie verfuhren analog wie bei der Bestimmung der Bw. des Jodsilbers (s. S. 16), indem sie einerseits die Komponenten, andererseits die Verbindung in einer konzentrierten Lösung von Kaliumjodid auflösten. Auch hier schätzen sie den Fehler auf höchstens 100 cal und fanden

$$\text{Bw. } PbJ_2 = 41\,850 \text{ cal}$$

In derselben Arbeit untersucht aber Braune noch auf elektrochemischem Wege die Bw. PbJ_2. Die experimentelle Anordnung war im wesentlichen dieselbe wie sie U. Fischer zur Messung der Bw. AgJ benutzte (s. S. 15) Als Bleielektroden nahm er 0,72 % Amalgam, welches dann wieder auf reines Blei reduziert werden mußte (s. S. 10). Bei der Korrektion wegen der Bildung von Tri-, bezw. Polyjodionen verfuhr Braune nach dem Beispiel von Fischer (s. S. 15). Er berechnete dann aus seinen Messungen nach der Helmholtzschen Formel

$$\text{Bw. } PbJ_2 = 41\,960 \text{ cal für } T = 293$$

Koref und Braune führten nun aber die Berechnung

43. Braune u. Koref, Z. f. anorg. Chemie 87 (1914) 178.

noch mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems durch und fanden

$$\text{Bw. } PbJ_2 = 42\,034 \text{ cal}$$

Bei diesen beiden Werten ist ohne weiteres eine gewisse Unsicherheit vorhanden wegen der Tri- und Polyjodionen und der Umrechnung auf reines Blei. Auch nach Berechnung der wahrscheinlichen Fehler beansprucht der kalorimetrische Wert von Koref und Braune zu 41 850 cal eine ungefähr dreimal so große Genauigkeit wie der elektrochemische. Somit folgt als wahrscheinlichster Wert

$$\text{Bw. } PbJ_2 = 41\,900 \text{ cal.}$$

Bromblei.

Um die Bildungswärme des Brombleies festzustellen, benutzten Braune und Koref[44] einerseits die Lösungswärme von Bleijodid, andererseits von Bleibromid in Natronlauge. Letztere wandten sie in verschiedener Konzentration an, da jedoch in konzentrierten Lösungen die Möglichkeit von Komplexbildungen vorhanden ist, benutzten sie für die endgültigen Messungen verdünnte Lösungen. Zur Kontrolle arbeiteten sie noch mit einem andern Lösungsmittel, nämlich mit alkalischer Natrium-Tartratlösung. Die so erhaltenen Werte stimmten mit denen aus verdünnter Natronlauge überein. Sie fanden (mit dem Höchstfehler von 200 cal)

$$\text{Bw. } PbBr_2 = 66\,350 \text{ cal}$$

Lorenz und Katayama[45] fanden elektrochemisch 71,6 Cal. Dieser Wert ist um ca. 8 % größer und wird nach

44. Braune u. Koref, Z. f. anorg. Chemie 87 (1914) 180.
45. Lorenz u. Katayama, Z. f. phys. Chemie 62 (1908) 119.

dem früher Gesagten nicht weiter berücksichtigt. Es ergibt sich also

$$\text{Bw. } PbBr_2 = 66\,350 \text{ cal}$$

Chlorblei.

Die Bildungswärme des Chlorbleies bestimmten Braune und Koref[14] auf dem ganz analogen Wege wie die des Brombleies. Es ergab sich

$$\text{Bw. } PbCl_2 = 85700 \text{ cal},$$

und auch hier soll der Fehler nach Angabe der Verfasser nicht über 200 cal betragen.

Die Bw., die Lorenz und Katayama elektrochemisch fanden, beträgt 82,6 Cal. Sie sei der Vollständigkeit halber erwähnt, kommt jedoch auch hier für einen Vergleich nicht weiter in Betracht.

Günther[46] hat folgende Ketten gemessen:

$$Pb \mid PbCl_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg \quad \text{(s. S. 8)}$$

und

$$Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag \quad \text{(s. S. 9)}.$$

Aus den so gefundenen Wärmetönungen berechnete er die Bildungswärme des Bleichlorids, indem er für die Bw. von HgCl und AgCl die von L. Wolff zu 31 820 cal und zu 30 505 cal gegebenen Zahlen benutzte. Es ergab sich für die Bw. von $PbCl_2$ einerseits 85 380 cal, andererseits 85 400 cal, welche Werte vorzüglich miteinander übereinstimmen.

Die kalorimetrische Bestimmung von Braune und Koref als auch die elektrochemische von Günther ist sehr genau

46. Günther, Z. f. Elektrochemie 23 (1917) 198.

durchgeführt worden. Zwar mußte bei ersterer wieder Thomsen herangezogen werden, wie dies auch bei der Bw. des Chlorsilbers der Fall war (s. S. 21), jedoch die zweite Bestimmung ist nicht direkt ausgeführt worden und die Konstanz der Bleielektroden war nicht völlig befriedigend. Braune und Koref fanden 85 700 cal, Günther 85 390 cal im Mittel. Ich nehme als wahrscheinlichsten Wert

$$\text{Bw. } PbCl_2 = 85\,500 \text{ cal}$$

Experimenteller Teil.

Da die reinen Blei-Elektroden, mit denen Günther arbeitete (s. S. 8) keine befriedigende Konstanz aufzuweisen hatten, versuchte ich es auf Anregung von Herrn Professor Nernst, bessere Bleielektroden herzustellen. H. Senn erklärt in seiner Arbeit „Zur Kenntnis der elektrolytischen Raffination von Blei in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung",[1] daß sich das Blei, besonders bei Zusatz von Gelatine zum Elektrolyten gut abscheiden ließe. Aber auch ohne Gelatinezusatz sollte die kieselfluorwasserstoffsaure Lösung zur Bleiabscheidung sehr günstig sein Um auf diesem Wege gute Bleielektroden zu erhalten, stellte ich mir zunächst Kieselfluorwasserstoffsäure und Bleisilicofluorid dar. Kieselfluorwasserstoffsäure erhielt ich nach der üblichen Vorschrift[2] durch Erhitzen von Flußspat, Sand und konzentrierter Schwefelsäure und Auffangen des Destillats in Wasser über Quecksilber. Bleisilicofluorid gewann ich nach der Vorschrift von Senn.[3] Die Kieselfluorwasserstoffsäure wurde allmählich mit soviel Bleikarbonat versetzt bis die Umwandlung in kieselfluorwasserstoffsaures Blei beendet war. Dann wurde die Lösung filtriert und das klare Filtrat auf dem Wasserbade bei ca. 70° bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Es schied sich eine gallertartige Masse aus. Ich nahm daher noch einmal

1. Senn, Ztschr. f. Elektrochem. 11 (1905) 229.
3. Biltz, Uebungsbeispiele aus d. anorg. Experimentalchemie, 132.
3. Senn, Ztschr. f. Elektrochem. 11 (1905) 231 u. f.

mit Wasser auf, damit alles Bleisilicofluorid in Lösung ging und filtrierte von der ausgeschiedenen Kieselsäure ab.

Die ersten Versuche, Platindrähte aus solch einer kieselfluorwasserstoffsauren Lösung zu verbleien, zeigten, daß das gute Ergebnis dieser Verbleiung von mehreren Faktoren abhängig war, z. B. von der Konzentration der freien Säure und des Bleisilicofluorids, von der Stromdichte und von dem Durchmesser und der Oberfläche der Platindrähte.

Da die Herstellung größerer Mengen von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei mühsam und zeitraubend ist, so bezog ich beides von Merck aus Darmstadt. Die Kieselfluorwasserstoffsäure pro analysi hatte das spez. Gewicht 1,0661, d. h. sie war 8 %.

Um die Konstanz der verbleiten Platindrähte als Elektroden zu prüfen, verwandte ich sie als Kathode in einer gesättigten Bleichloridlösung, während mir als Anode die Kalomel-Normalelektrode diente. Letztere wurde nach den Angaben von Ostwald-Luther[4] hergestellt, doch benutzte ich zur Anfertigung der Paste aus Quecksilber und Kalomel nicht $^1/_1$ n Chlorkaliumlösung, sondern gesättigte Bleichloridlösung. Die Elementgefäße waren U-förmig, wie sie nachstehende Zeichnung veranschaulicht. Bei B ist ein Platindraht eingeschmolzen. In A B befindet sich Quecksilber, darin ein Kupferdraht als Zuleitung. In B C liegt reines, destilliertes Quecksilber, darüber bis D die vorher besprochene Paste, darüber etwas festes Bleichlorid, und schließlich ist das Rohr gefüllt mit gesättigter Bleichloridlösung. Bei allen späteren Versuchen wurde D E ganz und gar mit Bleichlorid beschickt, da es sich herausstellte, daß bei Temperaturänderungen des Elementes es zu lange dauerte bis die Lösung, die den verbleiten Platindraht bei E umspült, der Temperatur entsprechend

4. Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, 442.

gesättigt war. Die E. M. K. waren verschieden, sehr schwankend und oft gänzlich unbrauchbar. Durch den Korken, der den Schenkel BE abschließt, wurde der Platindraht so weit hindurchgesteckt, daß der verbleite Teil ganz von Bleichlorid umgeben war.

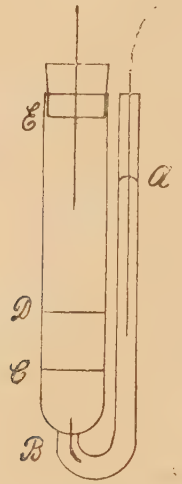

Fig. 1.

Die Messung der E. M. K. geschah nach der Kompensationsmethode. Es diente mir dazu ein für diese Methode hergestellter Präzisionskompensationsapparat von Siemens u. Halske und als Nullinstrument ein Spiegelgalvanometer nach Deprez-d'Arsonval. Dieses lag im Nebenschluß. Ich erreichte dadurch, daß sich das Galvanometer nach den einzelnen Messungen wieder schnell in die Ruhelage einstellte. Ein Weston-Normalelement benutzte ich als Vergleichsspannung. Die Hilfsbatterie bestand aus zwei Akkumulatoren, deren Stromstärke vor jeder Ablesung durch vorgeschaltete Widerstände reguliert wurde.

Gute und recht konstante Werte für die E. M. K. erhielt ich nur, wenn die Verbleiung der Drähte ein glatter, feinkristallinischer, grauweißer Ueberzug war. War sie dagegen dunkelgrau bis grauschwarz oder von Kristallen durchsetzt, so waren die betreffenden Drähte für eine Messung unbrauchbar.

Ich arbeitete im allgemeinen mit einem Elektrolyten von folgender Zusammensetzung:

$$8\ \%\ H_2SiF_6$$

und

$$4\ \%\ PbSiF_6$$

Die Stromstärke betrug 0,001 Amp., die Zeitdauer jeder einzelnen Verbleiung $15 \div 20$ min. Die benutzten Platindrähte, die ca. $3 \div 4$ mm tief in den Elektrolyten eintauchten, hatten einen Durchmesser von $0{,}76 \div 0{,}80$ mm. Sie wurden vorher gründlich gereinigt und als Kathode verwandt. Als Anode diente ein Platinblech.

Nach der Verbleiung wurden die Drähte gut mit Wasser abgespritzt und gleich in die betreffenden Elemente eingesetzt. Günther nahm zur Herstellung der Lösungen und zum Abspritzen der Niederschläge gründlich ausgekochtes Wasser. Ich konnte in der Wirkung des einfachen und ausgekochten Wassers keinen Unterschied finden.

Folgende Zusammenstellung gibt einen Ueberblick über die Beschaffenheit der Verbleiung bei Aenderung

1. der Stromstärke:

0,0015 Amp. Verbleiung: dunkelgrau mit Kristallen bedeckt;

0,0005 Amp. Verbleiung: glatt, grauweiß;

2. des Drahtdurchmessers:

bei 0,3 mm Verbleiung: dunkelgrau mit Kristallen bedeckt;

bei 1,5 mm Verbleiung: glatt, grauweiß;

3. des Gehaltes an Bleisilikofluorid

1 % $PbSiF_6$ Verbleiung: dunkelgrau, schwammig, einige Kriställchen, ziemlich starke Wasserstoffentwicklung an der Kathode;

2 % $PbSiF_6$ Verbleiung: hellgrau mit flimmernden Kriställchen; schwache Wasserstoffentwicklung an der Kathode;

3 % $PbSiF^6$ Verbleiung: hellgrau, ganz vereinzelte Kristalle; keine Wasserstoffentwicklung.

5 ÷ 15 % $PbSiF_6$ Verbleiung: glatt, grauweiß;

4. des Gehaltes an freier Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die von Merck bezogene 8 % Säure konzentrierte ich durch Vakuumdestillation. Der Druck während der Destillation betrug ca. 25 mm.

1 ÷ 2 % H_2SiF_6 Verbleiung: dunkelgrau, einige Kriställchen;

3 ÷ 9 % H_2SiF_6 Verbleiung: glatt, hellgrau;

10 % H_2SiF_6 Verbleiung: hellgrau, ganz vereinzelte Kristalle;

11 % H_2SiF_6 Verbleiung: hellgrau, bedeckt mit Kristallen.

Es sei noch bemerkt, daß ein nicht ausgeglühter Draht leicht Kristalle ansetzt. Sie bilden sich auch an der Schnittfläche eines scharf abgeschnittenen Drahtes. Ein glatter Draht verbleit sich unregelmäßiger und schlechter als ein

stumpfer. Zunächst überzog ich deshalb die Drähte mit Platinschwamm, indem ich sie als Kathode in eine etwas angesäuerte Lösung von Platinchlorid einsetzte, doch zeigte es sich, daß ein auf mechanischem Wege, z. B. durch Schmirgelpapier gerauhter Draht sich für die Verbleiung besser eignete. Ich verwandte daher nur Drähte, die auf diese Art und Weise vorbereitet waren.

Ich setzte zunächst bei den verschiedenen Temperaturpunkten stets frisch verbleite Platindrähte ein und erhielt für das Element

$$Pb \mid PbCl_{2\,ges.} \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

folgende Potentiale:

t	E beobachtet	E berechnet
0,0	0,52742	0,52742
15,4	0,53046	0,53050
24,4	0,53230	0,53230
15,2	0,53042	0,53046
0,0	0,52741	0,52742

Die Gleichung für die E. M. K. ist

$$E_{293} = 0{,}53142 + 0{,}000200\ (20 - t)$$

Die Wärmetönung der Reaktion

$$\tfrac{1}{2}\,Pb + HgCl = \tfrac{1}{2}\,PbCl_2 + Hg$$

für ein Aequivalent berechnete sich nach der Formel von Gibbs-Helmholtz

$$U_{293} = E - T \cdot \frac{dE}{dT} = 10896\ \text{cal.}\ (\pm 0{,}1\ \%$$

Den Wert der zur Berechnung nötigen Konstanten F entnahm ich der theoretischen Chemie von Nernst, 7. Aufl. S. 758.

Wenn ich für HgCl den wahrscheinlichsten Wert (s. S. 22) mit 31 838 cal einsetze, so folgt

$$\text{Bw. } PbCl_2 = 85\,468\ \text{cal.}, \text{ für } T = 293$$

Vom Einsetzen des verbleiten Drahtes in das Element bis zur Konstanz der E. M. K. verstrichen durchschnittlich 40 ÷ 50 min.

Da die bei jedem Messungspunkte neu eingesetzten Bleielektroden durch lange Zeit hindurch bis auf hundertstel Millivolt konstant blieben, machte ich folgenden Versuch. Ich erwärmte die Elemente im Thermostaten auf 30^0, setzte den frisch verbleiten Platindraht ein, entfernte den Brenner, um dann erst bei $23{,}2^0$ die Temperatur mehrere Stunden konstant zu halten. Am nächsten Tage hatte der Thermostat Zimmertemperatur angenommen, schließlich steckte ich das Element einige Zeit in schmelzendes Eis, um endlich mit der Temperatur wieder zu steigen. Während der ganzen Zeit ließ ich den zuerst eingesetzten verbleiten Platindraht in dem Element und die Potentiale waren bei jedem Temperaturpunkt von sehr guter Konstanz. Es ergaben sich für die Kette

$$Pb \mid PbCl_{2\,ges.} \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

folgende Potentiale:

t	E beobachtet	E berechnet
0,0	0,52731	0,52731
11,1	0,52961	0,52943
23,2	0,53192	0,53174
11,0	0,52952	0,52941
0,0	0,52732	0,52731

Die Gleichung für die E. M. K. ist

$$E_{293} = 0{,}53113 + 0{,}000191\ (20 - t)$$

dann ist

$$U_{293} = 10949 \text{ cal } (\pm 0{,}1\,\%)$$

und

$$\text{Bw. } PbCl_2 = 85574 \text{ cal für } T = 293$$

Als Mittelwert meiner Messungen erhalte ich für $T = 293$

$$Bw.\ PbCl_2 = 85\,521\ cal$$

Nachdem sich die Konstanz der Bleielektrode also bewährt hatte, baute ich Elemente von folgender Zusammensetzung:

$$Pb \mid PbCl_{2\,ges.} \mid AgCl \mid Ag$$
$$Pb \mid PbBr_{2\,ges.} \mid AgBr \mid Ag$$
$$Pb \mid PbJ_{2\,ges.} \mid AgJ \mid Ag$$

Die Elementgefäße hatten dieselbe Form wie bei der Kette

$$Pb \mid PbCl_{2\,ges.} \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg,$$

nur waren sie wegen der Lichtempfindlichkeit der Haloidsilberverbindungen aus braunem Glas gefertigt. Die Chlor- und Jodsilberelektrode wurden nach den Angaben von Luise Wolff[5] und Ulrich Fischer[6] durch Ueberschichten des Silberpulvers mit der betreffenden Halogensilberverbindung hergestellt. Darüber kam feinkörniger, reiner, geglühter Quarzsand. Bei späteren Messungen benutzte ich anstelle des Quarzsandes Kieselsäureanhydrid, wie es von der Gesellschaft für Elektroosmose geliefert wird. Man darf davon nur sehr wenig verwenden, da es mit Wasser ziemlich stark aufquillt und eine gallertartige Schicht bildet. War diese Schicht sehr dick, so stellten sich die E. M. K. nur langsam und oft ungenau ein. Die Bromsilberelektrode wurde auf analoge Art und Weise zusammengesetzt. Ueber Quarzsand bez. Kieselsäureanhydrid wurde dann die betreffende Halogenbleiverbindung gegeben, so daß der verbleite Teil des Platindrahtes wieder vollkommen davon umgeben war. Das

5. L. Wolff, Zeitschrift f. Elektrochem. 20 (1914) 19.
6. U. Fischer. Ztschr. f. Elektrochem. 18 (1912) 283.

Silberpulver schied ich zunächst voltametrisch aus einer Silbernitratlösung ab, später bezog ich es von Kahlbaum, der mir auch die Halogenbleiverbindungen lieferte. Die Silberhaloide stellte ich mir aus Silbernitrat dar durch Fällen mit der entsprechenden Kaliumverbindung. Bei den ersten Versuchen versilberte ich, um guten Kontakt zu erzielen, den in das Silberpulver hineinragenden Platindraht. Zu diesem Zweck füllte ich das Elementgefäß mit einer Lösung von Kaliumsilbercyanid, die einen geringen Ueberschuß von freiem Cyankalium enthielt. Der zu versilbernde Draht wurde als Kathode, ein zweiter in die Lösung hineingetauchter Platindraht als Anode genommen und das Ganze 1 ÷ 2 min in den Stromkreis eines Akkumulators eingeschlossen. Doch da es sich zeigte, daß diese Versilberung überflüssig war, so habe ich später davon Abstand genommen.

Bei der Messung dieser drei oben erwähnten Ketten waren deutliche Unterschiede in der Konstanz bemerkbar. Die Kette

$$Pb \mid PbCl_{2\,ges.} \mid AgCl \mid Ag$$

stellte sich nach ca. einer Stunde nach dem Einsetzen des verbleiten Drahtes auf einen konstanten Wert ein. Auch konnte ich die verschiedenen Temperaturpunkte mit derselben Bleielektrode messen. Die Kette

$$Pb \mid PbBr_{2\,ges.} \mid AgBr \mid Ag$$

brauchte ich meistens zwei Stunden, oft aber auch noch länger bis sich ein konstanter Wert ergab. Dieser war dann auch einige Zeit bis auf Zehntel Millivolt konstant, jedoch gab dasselbe Element bei verschiedenen Temperaturen schwankende Werte, so daß ich bei Aenderung der Temperatur auch das Element neu zusammensetzte. Dieser Uebelstand zeigte sich in noch stärkerem Maße bei der Kette

$$Pb \mid PbJ_{2\,ges.} \mid AgJ \mid Ag$$

Und hier kam hinzu, daß die sich oft erst nach mehreren Stunden einstellenden E. Mi. K. meistens nur durch wenige Minuten konstant waren.

Es ergaben sich folgende Potentiale:

1. für die Kette

t	E beobachtet	E berechnet
0,0	0,49580	0,49578
16,4	0,49380	0,49373
21,0	0,49319	0,49316
16,2	0,49378	0,49376
0;0	0,49576	0,49578

Ich kann die Gleichung aufstellen:

$$E_{293} = 0{,}49\,328 - 0{,}000\,125\ (20 - t)$$

Hieraus berechnet sich nach der Formel von Gibbs-Helmholtz

$$U_{293} = E_{293} - T \cdot \frac{dE}{dT} = 12211 \text{ cal. } (\pm 0{,}2\%)$$

Setze ich für die Bw. von 2AgCl den Wert von Luise Wolff ein (s. S. 21) so erhalte ich für die Bw. von

$$PbCl_2 \quad 85\,432 \text{ cal für } T = 293.$$

2. für die Kette

$$Pb \mid PbBr_{2\,ges.} \mid AgBr \mid Ag$$

t	E beobachtet	E berechnet
0,0	0,35504	0,35506
12,8	0,35363	0,35345
19,4	0,35269	0,35262
13,9	0,35350	0,35331
0,0	0,35508	0,35506

$$E_{293} = 0{,}35\,252 - 0{,}000\,126\ (20 - t)$$

und

$$U_{293} = 8974 \text{ cal } (\pm 0{,}5\ \%)$$

Da für die Bildungswärme des Silberbromids nur Werte von Berthelot und Thomsen verliegen, so bestimmte ich

sie aus der eben berechneten Wärmetönung, indem ich für die Bw. des Bleibromids den Wert von Koref und Braune (s. S. 24) zugrunde legte. Es ergab sich für T = 293

$$Ag + Br = Ag\,Br + 24\,201 \text{ cal}$$

3. für die Kette.

$$Pb \mid PbJ_{2\,ges.} \mid AgJ \mid Ag$$

t	E beobachtet	E berechnet
0,0	0,21465	0,21463
20,7	0,21199	0,21196
31,0	0,21062	0,21064
21,0	0,21196	0,21192
0,0	0,21460	0,21463

$$E_{293} = 0{,}21\,205 - 0{,}000\,129\,(20 - t)$$
$$U_{293} = 5758 \text{ cal } (\pm 1\,\%)$$

Daraus berechnete ich die Bildungswärme für Jodsilber bei T = 293 unter Benutzung der von Koref und Braune bestimmten Bw. für Bleijodid (s. S. 23) zu 41 900 cal.

$$Ag + J = Ag\,J + 15\,192 \text{ cal}$$

Da Koref bei L. Wolffs Messungen der Chlorsilberkette eine Ungenauigkeit in der Benutzung von amorphem Chlorsilber vermutete, so wurden von ihr noch Messungen mit kristallisiertem Silberchlorid ausgeführt. L. Wolff fand jedoch kein anderes Resultat als bei den ersten Versuchen. Auch ich konnte bei den einzelnen Elementen, die ich mit kristallisierten Chemikalien aufbaute, keine erheblichen Abweichungen von den eben besprochenen feststellen. Kristallisiertes Bleichlorid und -bromid erhielt ich durch Umkristallisieren aus heißem Wasser. Da das Bleijodid so sehr schwer löslich ist, bezog ich es in kristallisiertem Zustande von Schering. Die kristallisierten Silberhalogenide stellte ich mir her, indem ich die amorphen zum Schmelzen erhitzte und nach dem Erkalten in einer Reibeschale zerkleinerte.

Die Elemente mit kristallisierten Chemikalien, die sich auch nicht schneller auf einen konstanten Wert einstellten als die mit amorphen, gaben folgende Potentiale:

4) für die Kette

$$Pb \mid PbCl_{2ges.} \mid AgCl \mid Ag$$

t	E beobachtet	E berechnet
0,0	0,49588	0,49587
16,0	0,49394	0,49381
21,0	0,49315	0,49317
16,0	0,49375	0,49381
0,0	0,49586	0,49587

$$E_{293} = 0{,}49329 - 0{,}000129\,(20 - t)$$

$$U_{293} = 12239 \text{ cal } (\pm 0{,}2\%)$$

$$Pb + Cl_2 = PbCl_2 + 85488 \text{ cal}$$

5) für die Kette

$$Pb \mid PbBr_{2\ ges.} \mid AgBr \mid Ag$$

t	E beobachtet	E berechnet
0,0	0,35501	0,35497
13,0	0,35321	0,35330
19,6	0,35238	0,35245
13,5	0,35308	0,35323
0,0	0,35493	0,35497

$$E_{293} = 0{,}35233 - 0{,}000129\,(20 - t)$$

$$U_{293} = 8990 \text{ cal } (\pm 0{,}4\%)$$

$$Ag + Br = AgBr + 24185 \text{ cal}$$

6) für die Kette

$$Pb \mid PbJ_{2\ ges} \mid AgJ \mid Ag$$

t	E beobachtet	E berechnet
0,0	0,21442	0,21442
15,3	0,21240	0,21244
26,2	0,21091	0,21100
15,4	0,21246	0,21243
0,0	0,21450	0,21446

$$E_{293} = 0{,}21\,182 - 0{,}000\,132\,(20 - t)$$
$$U_{293} = 5772 \text{ cal } (\pm 1\%)$$
$$Ag + J = Ag\,J + 15\,178 \text{ cal}$$

Auch diese Blildungswärmen sind für T = 293 berechnet. Entsprechend den vorher gemachten Bemerkungen über die Konstanz der drei verschiedenen Ketten sind die Werte für U bei dem Element $Pb \mid PbJ_{2g(s.)}, AgJ \mid Ag$ mit einer Unsicherheit von ± 80 cal behaftet, wohingegen die Abweichungen bei den beiden anderen Ketten geringer sind.

Der Mittelwert der Bildungswärmen für

$$Pb\,Cl_2 = 85\,491 \text{ cal}$$

stimmt gut überein mit den Werten früherer Forscher. Für die Bildungswärme des Bromsilbers ergibt sich im Mittel

$$Ag\,Br = 24\,193 \text{ cal.}$$

Diese Zahl weicht von den Messungen Berthelots und Thomsens um rund 1000 cal ab. Diese Werte sind als veraltet zu betrachten. Die Bildungswärme des Jodsilbers

$$Ag\,J = 15\,185 \text{ cal}$$

stimmt mit dem Wert von Taylor zu 15 150 cal (s. S. 18), von Braune und Koref zu 15 188 und 15 100 cal (s. S. 16/17) und dem elektrochemischen Wert U. Fischers zu 15 169 cal (s. S. 16) sehr gut überein.

Bei früheren Arbeiten wurden wegen der Oxydationsfähigkeit des Bleies nie reine Bleielektroden, sondern stets Elektroden aus Bleiamalgam benutzt, und Günther, der als Erster mit reinen Bleielektroden arbeitete, glaubte auch, die Inkonstanz seiner Elemente der Oxydation des Bleies zuschreiben zu müssen. Ich machte die Beobachtung, daß die in den Elektrolyten hineintauchenden Platindrähte, wenn sie längere Zeit in dem Element geblieben waren, am oberen Ende ihrer Verbleiung oft einen dunklen Rand zeigten. Da

ich annahm, daß diese Vertiefung der Farbe vielleicht auf eine Bildung von Bleisuperoxyd zurückzuführen sei, wählte ich, um den Zutritt der Luft zum verbleiten Draht möglichst zu verhindern, eine andere Bauart für meine Elementgefäße.

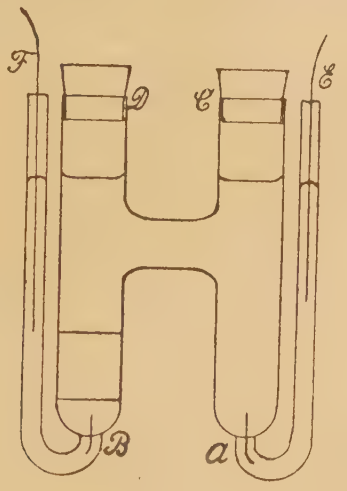

Fig. 2.

In dem H-förmigen Gefäß war bei A der zu verbleiende Platindraht eingeschmolzen. Nach der Verbleiung wurde er ganz mit Bleichlorid bedeckt, das auch das Verbindungsrohr zur Kalomelelektrode BD ausfüllte. Ich arbeitete bei diesem und allen folgenden Versuchen nur mit der Kette

$$Pb \mid PbCl_{2\,ges.} \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

da diese von Anfang an die konstantesten Werte gegeben hatte. Kupferdrähte in den mit Quecksilber gefüllten Schenkeln AE und BF dienten als Zuleitung. Die Elementgefäße wurden aus braunem Glase hergestellt, um eine Zersetzung des Kalomels im Tageslicht zu verhüten. Durch das Einschmelzen des zu verbleienden Drahtes hoffte ich, die Oxydationsmöglichkeit für das Blei zu verringern, da der Draht dort völlig von Bleichlorid bedeckt war. Durch abwechselndes

Eingeben von gesättigter Bleichloridlösung und festem Chlorblei, sowie durch vorsichtiges Klopfen am Glase wurde das Entstehen von Luftblasen vermieden.

Die Bauart solcher Elementgefäße erwies sich aber als ungünstig. Das Rohr AC faßt nur wenig von dem Elektrolyten und bei längerer Verbleiung von z. B. zwei Stunden, um eine möglichst dicke Bleischicht zu erzielen, verarmte der Elektrolyt, die Bleiabscheidung wurde unregelmäßig und unbrauchbar. Dies wäre vielleicht zu vermeiden gewesen durch größeren Zusatz von Bleisilikofluorid. Es stellte sich aber außerdem noch als zweckmäßig heraus, bei einer solchen Verbleiung von ca. zwei Stunden, den Elektrolyten zu rühren, um eine Verarmung desselben in der Nähe des Drahtes zu verhindern. Bei den neuen Elementgefäßen war der Schenkel EA mit dem zu verbleienden Draht in AC eingeschliffen. Die einzelnen Teile veranschaulicht folgende Zeichnung. I. und II. wurden beim Zusammensetzen des Elementes mit Hilfe von Draht und kleinen Häkchen bei a und b zusammengehalten.

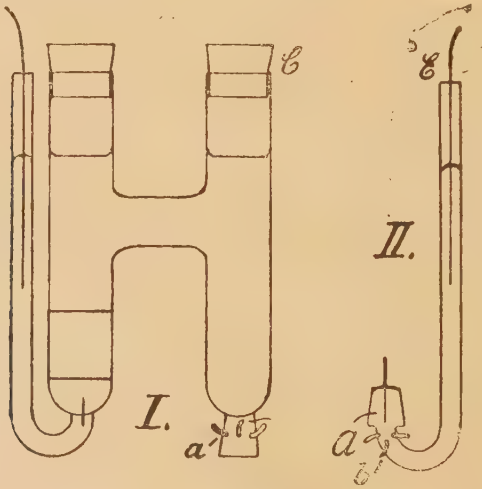

Fig. 3.

Teil II. wurde nun zur Verbleiung in ein größeres Gefäß, das den Elektrolyten enthielt hineingetaucht. Zum Rühren wählte ich Wasserstoff, den ich einem Kippschen Apparat entnahm. Durch ein in der Ebene des Gefäßbodens zweimal rechtwinklig umgebogenes Glasrohr trat der Wasserstoff in den Elektrolyten ein. Es stiegen 90 ÷ 100 Blasen in 1min. auf. Da sich an der Einschmelzstelle des Drahtes während der Verbleiung leicht kleine Verdickungen bildeten, befestigte ich bei späteren Versuchen Teil II. in umgekehrter Richtung so an dem Rand des Glases, daß der Elektrolyt nur gerade bis an die Einschmelzstelle heranreichte.

Mit so zusammengesetzten Elementen fand ich folgende Potentiale:

Seit dem Zusammenbau verstrichene Zeit in Tagen	E beobachtet	E berechnet	t
1	0,53291	0,53134	20,3
2	0,53286	0,53136	20,4
3	0,53270	0,53140	20,6
4	0,53231	0,53132	20,2
5	0,53225	0,53143	20,7
6	0,53155	0,53120	19,6
8	0,53150	0,53148	21,0
10	0,53013	0,53128	20,0
61	0,13000	0,53026	14,8
	II.		
1	0,53220	0,52048	15,9
3	0,53197	0,53045	16,2
5	0,53198	0,53081	17,6
6	0,53160	0,53046	15,8
14	0,53170	0,53060	16,5
17	0,53080	0,53001	13,5
18	0,53030	0,52987	12,8
34	0,50100	0,53080	17,8

Die unter E berech. stehenden Potentiale sind nach der Formel

$$E = 0{,}52736 + 0{,}000196\ t$$

dem Mittel aus den S. 31 und S. 32 aufgestellten Gleichungen berechnet. Die beobachteten und berechneten Werte zeigen zunächst einen Unterschied von ca. 0,2%. Man kann jedoch ersehen, daß die E. M. K. langsam abnimmt. Durch kathodische Polarisation mit 0,53 Volt und mit 0,00089 Amp. wurde die E. M. K. wieder größer, um aber dann wieder zu fallen. So polarisierte ich z. B. II. eine Stunde auf die angegebene Art und Weise. Die E. M. K. betrug gleich hinterher

0,52898 volt bei 13^0;

am nächsten Tage

0,50080 volt bei $11{,}6^0$

Ich polarisierte daraufhin noch einmal während 18 Stunden. Das Ergebnis war

	E	t
gleich hinterher	0,53365	17,6
am nächst. Tg.	0,50295	17,3
nach 4 Tagen	0,50070	17,1

An den folgenden Tagen war das Potential immer tiefer gesunken.

Da bei diesen Elementen noch die Möglichkeit vorhanden war, daß der verbleite Platindraht durch den Sauerstoff der im Element eingeschlassenen Luft oxydiert würde, so baute ich noch einige Elemente, die nachher evakuiert wurden. Zu diesem Zweck wurde an die bisher mit Korken verschlossenen Enden der auf S. 40 beschriebenen Elementgefäße noch ein H-Stück angeschmolzen. Senkrecht auf dem Verbindungsrohr befand sich eine Kapillare. Nachdem der eine Schenkel mit Quecksilber, Kalomel und etwas Bleichlorid gefüllt war, wurden alle Oeffnungen mit Stopfen luftdicht verschlossen und durch die Kapillare bei gleichzeitigem vorsichtigen Erwärmen der Kalomelelektrode die in der Paste eingeschlos-

sene Luft abgesaugt. Nach dem Einsetzen des verbleiten Drahtes und Füllen des Elementes mit Bleichlorid und einer gut ausgekochten gesättigten Bleichloridlösung wurden die Rohre AC und BD abgeschmolzen. Die Wasserstrahlpumpe, die das Element bis auf 14 mm evakuierte, wurde an die Kapillare angesetzt. Während letztere abgeschmolzen wurde, mußte der untere Teil des Elementes gut gekühlt werden, um Aufsteigen von Feuchtigkeitsblasen zur Abschmelzstelle und dadurch eintretendes Springen des Glases zu verhindern.

Zwei auf die beschriebene Art und Weise zusammengestellte und evakuierte Elemente gaben folgende Potentiale:

III.

Seit dem Zusammenbau verstrichene Zeit in Tagen	E beobachtet	E berechnet	t
1	0,53250	0,53058	16,4
2	0,53158	0,53068	16,9
4	0,53089	0,53078	17,4
7	0,53020	0,53083	17,7
9	0,52940	0,53058	16,4
46	0,46984	0,53010	14,0
49	0,47040	0,52971	12,0
50	0,47020	0,52983	12,6
51	0,47060	0,52960	11,4

IV.

1	0,53160	0,53069	17,0
2	0,53143	0,53078	17,4
3	0,53115	0,53079	17,5
5	0,53090	0,53078	17,4
8	0,53104	0,53083	17,7
10	0,53078	0,53052	16,3
47	0,45790	0,53010	14,0
50	0,45800	0,52971	12,0
51	0,46520	0,52983	12,6
52	0,44953	0,52960	11.4

Auch hier erkennt man ein deutliches Sinken der E. M. K. Da Oxydation nicht mehr die Ursache sein kann, so muß die Inkonstanz der Bleielektrode einen andern Grund haben. Aus den oben gegebenen Bedingungen, die zu einer guten Verbleiung führen, ist zu ersehen, daß die Konstanz der Elektrode von einer bestimmten Größe der abgeschiedenen Bleikristalle abhängig ist. Man könnte das Abfallen der E. M. K. vielleicht dadurch erklären, daß die Kristalle der bestimmten Größe verbraucht sind. Der Grund für ein vorübergehendes Ansteigen der E. M. K. ließe sich darin suchen, daß durch Verbrauch größerer Kristalle wieder geeignetere freigelegt werden. Auffallend ist auch, daß die frische Verbleiung sich nach kurzer Zeit in Salpetersäure auflöst, während die lange Zeit in den Elementen verbliebenen Drähte sich auch durch tagelanges Stehen in Salpetersäure nicht reinigen ließen, sondern auf mechanischem Wege vom Bleiniederschlag befreit werden mußten. Ich betrachtete die frisch verbleiten und die gebrauchten Drähte auch unter dem Mikroskop, nachdem ich letztere gründlich ausgekocht hatte, um sie von anhaftendem Bleichlorid zu befreien. Ich erkannte eine deutliche regelmäßige Einlagerung der Kristalle in die Riefen des Platindrahtes. Die frische Verbleiung war glänzender, die gebrauchte entschieden matter und stumpfer, auch sahen die benutzten Drähte im Vergleich mit den frischen zum Teil sehr angegriffen aus. Ein Unterschied in der Größe der Kristalle ließ sich jedoch ohne weiteres nicht feststellen.

Vergleiche ich nun die von mir bestimmten Bildungswärmen mit den wahrscheinlichsten Werten früherer Arbeiten, so komme ich zu folgendem Ergebnis:

Für die Bw. des Bleichlorids fanden Koref und Braune 85 700 cal, Günther 85 390 cal. Meine Bestimmungen ergaben 85 491 cal. Meine Bleielektrode hatte im Gegensatz zu Günthers eine sehr viel bessere Konstanz aufzuweisen. Zur

Berechnung konnte ich mich auf neuere, genaue Messungen stützen, während Koref und Braune nur Thomsens Arbeiten zur Verfügung standen. Ich möchte daher meinem Ergebnis eine größere Sicherheit beilegen als den beiden anderen und nehme als wahrscheinlichsten Wert

$$\text{Bw. Pb } Cl_2 = 85\,480 \text{ cal}$$

Die aus übereinstimmenden Messungen von mir bestimmte Bildungswärme des Bromsilbers beträgt im Mittel 24 193 cal, so daß auch hier die Werte von Berthelot und Thomsen als veraltet zu betrachten sind.

$$\text{Bw. Ag Br} = 24\,193 \text{ cal}$$

Die Bildungswärme des Jodsilbers bestimmte ich zu 15 185 cal. Als wahrscheinlichsten Wert aus früheren Arbeiten fand ich für Jodsilber 15 152 cal, wodurch die von mir bestimmte Bildungswärme eine wesentliche Stütze erhält. Ich betrachte als besten Wert

$$\text{Bw. Ag J} = 15\,170 \text{ cal.}$$

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Arbeiten besprochen, die zur Bestimmung der Bildungswärmen der Silber- und Bleihalogenide und des Kalomels ausgeführt worden sind und die wahrscheinlichsten Werte der so bestimmten Bildungswärmen angegeben.

2. Es wurde eine Bleielektrode hergestellt, die eine recht gute Konstanz zeigte.

3. Mit so hergerichteten Bleielektroden wurden folgende Ketten gemessen:

$$Pb \mid PbCl_{2\,ges} \mid Hg_2Cl_2Hg$$
$$Pb \mid PbCl_{2\,ges.} \mid AgCl \mid Ag$$
$$Pb \mid PbBr_{2\,ges.} \mid AgBr \mid Ag$$
$$Pb \mid PbJ_{2\,ges..} \mid AgJ \mid Ag$$

Daraus berechnete sich im Mittel unter Zugrundelegung der als wahrscheinlichste Werte anerkannten Bildungswärmen von Hg Cl, Ag Cl, Pb Br_2 und Pb J_2

Bw. Pb Cl_2 = 85491 cal
Bw. Ag Br = 24193 cal
Bw. Ag J = 15185 cal

4. Durch Versuche mit evakuierten Elementen vom Typus

$$Pb \mid PbCl_2\text{ ges.} \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg,$$

wurde festgestellt, daß die allmählich abfallende E. M. K. der Elemente nicht auf Oxydation der Bleielektrode zurückzuführen ist.

5. Es wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Konstanz der Bleielektrode von einer bestimmten Größe der Bleikristalle abhängig ist.

6. Es sei noch eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit miteinander verglichenen Wärmetönungen gegeben.

I.

Reaktion (für 1 Aequival.)	Brönsted	Braune u. Koref	Wolff	Taylor	Günther	Krahmer	Wahrscheinlichster Wert
$Hg+AgCl = HgCl+Ag$	1410	1270	1324				1335
$\frac{1}{2}Pb+HgCl =$ $\frac{1}{2}PbCl_2+Hg$					10870	10923	10900
$\frac{1}{2}Pb+AgCl =$ $\frac{1}{2}PbCl_2+Ag$					12195	12225	12215
$\frac{1}{2}Pb+AgBr =$ $\frac{1}{2}PbBr_2+Ag$						8982	8982
$\frac{1}{2}Pb+AgJ =$ $\frac{1}{2}PbJ_2+Ag$				5775		5765	5770

II.

Reaktion	Fischer	Braune u. Koref	Wolff	Jones u. Hartman	Taylor	Günther	Krahmer	Thomsen	Wahrscheinlst. Wert
Ag+Cl = AgCl		30410$_c$	30612$_e$					29380$_c$	30505
Ag+Br = AgBr							24193$^*_e$	22700$_c$	24193
Ag+J = AgJ	15169$_e$	15100$_c$ 15188$_e$		14570$_e$	15150$^*_e$		15185$_e$	13800$_c$	15170
Hg+Cl = HgCl			31837$_e$					32605$_c$	31838
Pb+Cl_2 = $PbCl_2$		85700$_c$				85390$^*_e$	85491$^*_e$	82770$_c$	85480
Pb+Br_2 = $PbBr_2$		66350$_c$						64450$_c$	66350
Pb+J_2 = Pb J_2		41960$_e$ 41850$_c$ 42034$_e$						39800$_c$	41900

e = elektrochemische Methode
c = kalorimetrische Methode

Die mit * versehenen Bildungswärmen sind nicht direkt gemessen, sondern aus den in Tabelle I stehenden Wärmetönungen berechnet.

Tabelle II. zeigt, daß die von Thomsen gemessenen Bildungswärmen bedeutend von den wahrscheinlichsten Werten abweichen und Pollitzer mit Recht jene Werte vom Standpunkt des Nernstschen Wärmetheorems angriff. Folglich ist Cohens Gegenangriff hinfällig.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Nernst für die wohlwollende Unterstützung bei dieser Arbeit herzlich zu danken.

Lebenslauf

Ich, Constanze Krahmer, evangelischen Bekenntnisses, Tochter des verstorbenen Oberregierungsrats Constantin Krahmer und seiner Ehefrau Julie, geb. Zenke, wurde am 10. November 1890 in Stettin geboren. Ich besuchte die Höheren Mädchenschulen in Danzig-Langfuhr, Freienwalde a. O., Davos-Platz (Graubünden) und Eberswalde. Nach kurzer privater Vorbereitung trat ich Michaelis 1911 in die realgymnasialen Frauenkurse zu Stettin ein. Im September 1913 wurde ich dem Kgl. Realgymnasium zu Pasewalk zur Prüfung überwiesen und erhielt dort das Zeugnis der Reife.

An der Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin studierte ich Mathematik, Physik und Chemie, wandte mich aber mehr und mehr der Chemie zu und bestand im Februar 1917 das Verbandsexamen. Im Juli desselben Jahres begann ich im Physikalisch-chemischen Institut mit dem experimentellen Teil meiner Doktorarbeit, der Weihnachten 1918 seinen Abschluß fand.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 15. Mai 1919.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen der Herren Dozenten

der Universität: Blasius, Diels, Fischer, Frobenius †, Gabriel, Knopp, Liebisch, Marckwald, Nernst, Planck, Riehl, Rubens, Schwarz, Stumpf, Wehnelt, Weinstein,

der Technischen Hochschule: Grüttner †, Reisenegger (i. V. Schaarschmidt).

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen herzlichen Dank aus.